

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-021572

(43)Date of publication of application : 24.01.1990

(51)Int.Cl.

H01M 8/04
B01D 15/00
C02F 1/28

(21)Application number : 63-169020

(71)Applicant : TOKYO ELECTRIC POWER CO
INC:THE
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing :

08.07.1988

(72)Inventor : MAKABE TERUO

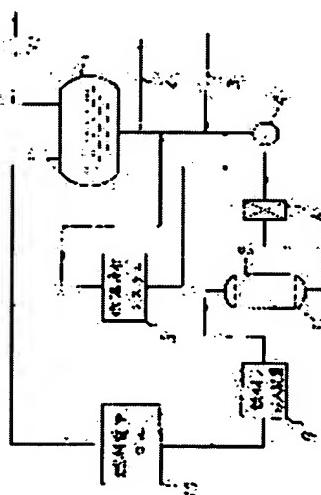
FUNABASHI NOBUYUKI
TANAKA KOJI
EGASHIRA YASUO

(54) HIGH TEMPERATURE PURIFICATION SYSTEM OF FUEL CELL WATER COOLING LINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To retard metal elution, to decrease heavy metal concentration in raw water, and to reduce the consumption of high temperature adsorbing filter medium and waste by pouring a suitable amount of iron ions raw water serving as cooling water.

CONSTITUTION: Hot water is introduced into a high temperature purifier 7, and metal corrosion products such as copper ions and other ions in the hot water are absorbed and removed with high temperature adsorbent filter medium 8. The purified hot water is supplied to an iron ion pouring unit 9 and a specified amount of iron ion is contained there. The hot water having a specified content of iron ion (for example, 1-10ppb) is introduced into a fuel cell as cooling water. The hot water introduced is in contact with a cooling water pipe installed in the fuel cell 10, and a protection film is formed on the cooling pipe by iron ions in the hot water to retard the corrosion of copper. The consumption of high temperature adsorbing filter medium is decreased.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-21572

⑫ Int. Cl. 5

H 01 M 8/04
B 01 D 15/00
C 02 F 1/28

識別記号

府内整理番号

T 7623-5H
N 6953-4D
B 8616-4D

⑬ 公開 平成2年(1990)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池水冷却系の高温浄化システム

⑮ 特願 昭63-169020

⑯ 出願 昭63(1988)7月8日

⑰ 発明者 真壁輝男 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内
⑰ 発明者 船橋信之 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内
⑰ 発明者 田中孝二 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝府中工場内
⑰ 発明者 江頭泰夫 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝府中工場内
⑰ 出願人 東京電力株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
⑰ 出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
⑰ 代理人 弁理士則近惠佑 外1名

明細書

1. 発明の名称

燃料電池水冷却系の高温浄化システム

2. 特許請求の範囲

燃料電池セルを介して冷却水を循環させる水冷却系に、高温吸着材を充填した高温浄化装置と鉄イオン注入装置とを直列に介在させたことを特徴とする燃料電池水冷却系の高温浄化システム。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、リン酸型等の燃料電池水冷却系の高温浄化システムに関する。

(従来の技術)

リン酸型の燃料電池は、発電効率や安全性からセル内温度を水冷却系により150~190℃に制御する必要がある。このため発電時の反応熱を、セル内に設けた冷却管に加圧冷却水を通すことにより除去している。前記冷却管は耐リン酸性、加工性、熱伝導性から鋼管が適用される。しかし、運転中

銅管から溶出する微量銅イオンが、循環する水冷却系を経て、電極側の冷却管入口に酸化銅を主成分とするスケールを析出し、冷却管を閉塞させる不具合が生じている。

実プラントでは、上記重金属イオンの析出による閉塞事故を防止するため、イオン交換樹脂を用いた低温浄化系をもうけ、冷却水の一部を浄化している。

しかしイオン交換樹脂を用いる低温浄化は、冷却水(150~190℃)を熱交換器および水冷クーラーに通してイオン交換樹脂の耐熱温度(約60℃)以下まで冷却しなければならず、熱交換器による熱損失を生ずる。つまり、処理流量に比例して熱損失が増大し、発電効率が低下するので流量増加に限界があり前記のように冷却水の一部(約10%程度)を浄化するに過ぎない。したがって現行浄化法では銅イオンを充分除去できず、前記冷却管閉塞事故を完全に防止することは困難である。このため高温熱水下で重金属イオンを吸着除去できる高温吸着材を用いた高温浄化システムが適用

できれば冷却不要で熱損失がほとんどないため冷却水の全量を浄化でき、よってスケール付着による冷却管閉塞事故を完全に防ぐことが可能である。

高温吸着材は、高温熱水条件下で重金属イオンを吸着除去できる酸化チタン、酸化ジルコニアム、マグネタイトなどの金属酸化物を単独に成形あるいは担持体に担持させるろ材化処理により粒状、繊維状、ブロック状などにしたものである。

高温吸着材は、水処理に用いられるイオン交換樹脂に比べ耐熱性の特徴を有しているが、装置容量やろ材消費量に関係するろ材の飽和吸着量あるいは貯留吸着容量はイオン交換樹脂より大幅に劣るものが普通である。

(発明が解決しようとする課題)

従って、使用済高温吸着材の交換頻度を一定（例えば1回／年又は2回／年程度）とすると貯留吸着容量からイオン交換樹脂より大量のろ材を充填する必要がある。充填された高温吸着材はそのまま廃棄物になり、ろ材消費量およびランニングコストの増大にもつながる。これらはいずれ

も高温浄化の実用を阻む要因になっている。

本発明の目的は、高温熱水と接触する金属材料からの金属溶出を抑制することにより、高温吸着材の使用量又は消費量を減少させた燃料電池水冷却系の高温浄化システムを提供することにある。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

本発明による燃料電池水冷却系の高温浄化システムは、燃料電池セルを通して冷却水を循環させる水冷却系に、高温吸着材を充填した高温浄化装置と鉄イオン注入装置とを直列に介在させている。

(作用)

本発明による高温浄化システムは、冷却水となる原水へ適量の鉄イオンを注入することにより、金属溶出を抑制し原水重金属濃度を減少させ、高温吸着材の消費量及び廃棄物量を大幅に少くすると共に、浄化システムの処理性能をさらに向上させるものである。

ここで高温吸着材の消費量を減少させる方法

としては次の2つがある。

- (1) 高温吸着材の貯留吸着容量を向上させる。
- (2) 熱水中の重金属濃度を下げる。

上記(1)については、前記のごとく高温吸着材の貯留吸着量に吸着材の種類に差があり、絶対値に限界があるので改善へ大きな効果は期待できない。(2)については重金属濃度を下げる方法を見出しができれば、ろ材の消費量改善に効果が期待できる。

発明者らは、重金属濃度を下げる方法、すなわち高温熱水に接触する前記銅冷却管など金属材料の腐食溶出を抑制する方法について検討した結果、金属の腐食、特に銅については、高温熱水中の鉄イオンが大きな影響を及ぼすことを確かめた。そして適量の鉄イオンを高温冷却水中に注入することにより金属の腐食溶出、つまり重金属濃度を抑制できることを確認した。この場合、重要な要素となるのは、金属腐食溶出を抑制すると同時に鉄スケールが付着しない範囲内に鉄濃度を制御することである。この適量鉄濃度については、例えば

銅管の場合約5~20 ppbが制御範囲である。

高温冷却水への鉄イオン注入法としては以下の2つがある。

- (1) 鉄化合物を用いて調製した鉄イオン溶液を規定量注入する。
- (2) 鉄および鉄合金を用いて熱純水などにより溶出させた鉄イオンを注入する。

上記(1)の方法は、所定量の鉄イオンを正確に注入できるが鉄イオンと同時に陰イオン(SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- etc.)も混入するので導電率, pHなどへの影響が考えられる。一方(2)は、鉄イオン注入精度は良くないが酸基の陰イオンを含まないので(1)のような影響はない。いずれの方法も一長一短をもっているが、実用上どちらを選んでも大きな障害はない。

(実施例)

以下図面を参照して本発明の実施例を説明する。

第1図は、本発明実施例の系統図で、スチームセバレーター1で蒸気を分離した後の热水は一部をプローダウン水2として分岐しついで水処理に

より純水とした給水3と合流して循環ポンプ4に送られる。循環ポンプ4を出た熱水の一部（例えばポンプ流量の10%程度は低温浄化システム5に送られ処理される。低温浄化システム5は前述のごとく熱損失が大きなイオン交換樹脂を用いたシステムである。低温浄化システム5を出た浄化水は循環ポンプ4に送られる。

循環ポンプ4で加圧され上記低温浄化システム5へ分取した残りの熱水は、粒子フィルタ6に導入され、熱水中に含まれるクラッド分を除去する。粒子フィルタには焼結合金エレメント、テフロンクロスなどの耐熱機械フィルタあるいは磁石を用いた磁気フィルタが適用される。粒子フィルタ6を経た熱水は全量が高温浄化装置7に導入される。高温浄化装置7の内部には高温热水条件下で重金属イオンを吸着除去できる酸化チタン、酸化ジルコニウム、マグネタイトなどの金属酸化物を単独に成形あるいは担持体に担持させるろ材化処理により粒状、繊維状、ブロック状などにした高温吸着ろ材8が充填されている。高温浄化装置7に導

入された熱水は、充填されている高温吸着ろ材8により、前記銅イオン又はその他イオンなどの金属腐食生成物が吸着除去される。清浄となった熱水は高温浄化装置7を出て鉄イオン注入装置9に入る。鉄イオン注入装置9では所定量の鉄イオンが注入され、規定濃度の鉄イオン（例えば1~10ppb）を含む熱水が冷却水として燃料電池セル10に導入される。

冷却水として導入された熱水は、燃料電池セル10に設けられている冷却銅管に接するが、その熱水接触面には前記注入された鉄イオンにより保護皮膜が形成され、銅の腐食を抑制する。

発電による生成熱は熱水の蒸発潜熱により冷却され、燃料電池セル10を出る時は水蒸気を含む二相流熱水となり、もとのステームセバレーター1に戻る。ステームセバレーター1においては上記二相流の水蒸気分をスチーム11として分離し、燃料改質および加熱源として使用される。

第2図は、鉄イオン注入装置9の一例を示す。この鉄イオン注入装置9は、鉄溶液注入によるも

ので、鉄溶液貯槽12に貯えてある鉄化合物水溶液13を定量ポンプ14により規定量を逆止弁15を通して熱水ラインに注入する。鉄化合物水溶液13を注入された熱水は混合槽16に入り、内部に設けられているバッフル板17により充分に混合・混和された後、混合槽16から流出し、鉄イオンを含有した高温冷却水として使用される。

第3図は、鉄イオン注入装置9の他の例を示す。本例の鉄イオン注入装置9は鉄あるいは鉄合金を熱水で溶出せるものである。すなわち、熱水は調整バルブ18およびバイパスバルブ19を開として二方に分岐する。調整バルブ18を出た熱水は鉄溶出カラム20に導入され、繊維状、粒状あるいはブロック状などに成型された鉄および鉄合金充填物21に接触させ、鉄イオンを溶出させる。一定量の溶出鉄イオンを含む熱水は鉄溶出カラム20から流出し、溶出鉄イオン系流量計22を経て、バイパスバルブ19からのバイパス熱水と合流する。合流した熱水は冷却水流量計23を経て鉄イオンを含有した高温冷却水として使用される。なお、鉄溶出カラム20からの鉄溶出量は、ほぼ一定なので、調整バルブ18、およびバイパスバルブ19の開度を調整し、鉄溶出カラムおよびバイパスに流れる熱水の比率を変えることにより任意の鉄イオン濃度（例えば1~10ppb）に制御することができる。

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、鉄イオン注入による鉄イオン又は鉄イオンから生成する活性鉄化合物の金属表面への吸着あるいは保護皮膜形成により防食作用を頭わし、高温水冷却系の銅冷却管など構成金属材料からの金属溶出を抑制する。

この金属溶出抑制作用により溶出金属濃度が低下し高温浄化装置の破過時間又は運転時間を大幅に延ばすことが可能となる。また高温吸着ろ材の消費量およびろ材腐棄物量の著しい減少が実現でき工業的効果が大である。

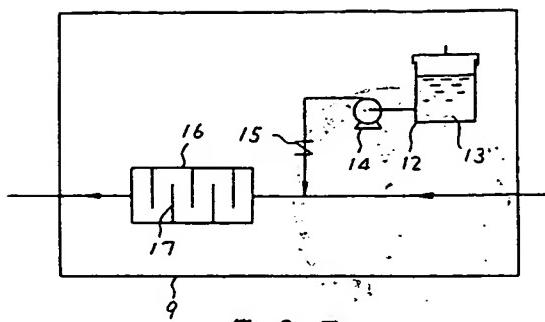
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による燃料電池水冷却系の高温浄化システムの一実施例を示す系統図。第2図は第1図の鉄イオン注入装置の一例を示すフロー図。

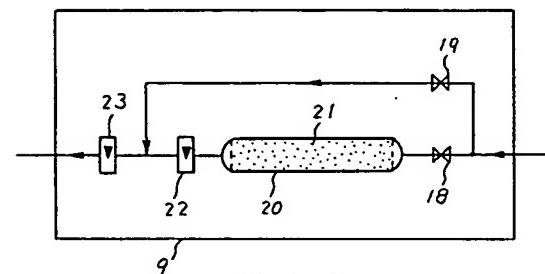
第3図は第1図の鉄イオン注入装置の他の例を示すフロー図である。

- 1: スチームセパレーター、2: ブローダウン水
- 3: 給水、4: 循環ポンプ
- 5: 低温浄化システム、6: 粒子フィルタ
- 7: 高温浄化装置、8: 高温吸着材
- 9: 鉄イオン注入装置、10: 燃料電池セル
- 11: スチーム、12: 鉄溶液貯槽
- 13: 鉄化合物水溶液、14: 定量ポンプ
- 15: 逆止弁、16: 混合槽
- 17: バッフル板、18: 調整バルブ
- 19: バイパスバルブ、20: 鉄溶出カラム
- 21: 鉄および鉄合金充填物
- 22: 溶出鉄イオン系流量計
- 23: 冷却水流量計

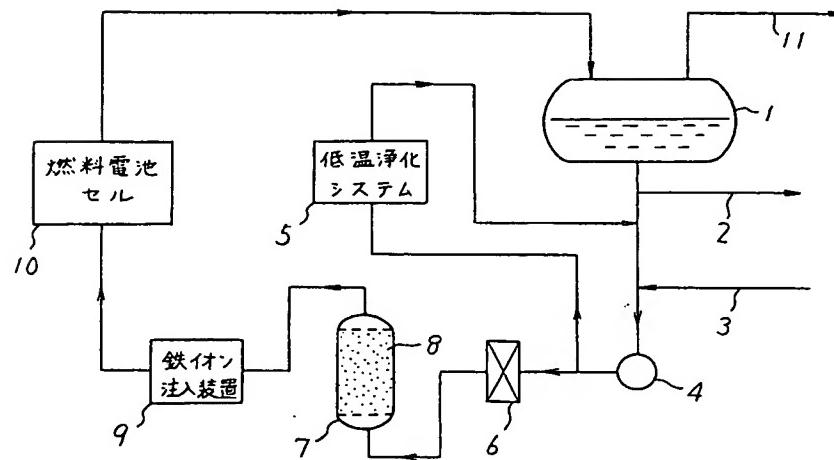
代理人弁理士 則近憲佑
同弟子丸健



第2図



第3図



第1図